UNIVERSITÉ DE DIJON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Contribution à l'étude des Températures critiques de dissolution

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

soutenue devant la Faculté des Sciences de l'Université de Dijon

PAR

GASTON CORBET

DIJON
IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT
15, Rue Bossuet, 15
—
1928

Contribution
à l'étude des Températures critiques
de dissolution

UNIVERSITÉ DE DIJON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Contribution
à l'étude
des Températures critiques de dissolution

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

soutenue devant la Faculté des Sciences de l'Université de Dijon

PAR

GASTON CORBET

DIJON
IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT
15, Rue Bossuet, 15

1928

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

Doyens honoraires : MM. Bataillon, Pionchon.
Doyen : M. Queva.
Assesseur : M. Hesse.

Professeurs honoraires

MM. Baire, Duport.

Professeurs

Mathématiques pures	MM. Cerf.
Mécanique rationnelle et appliquée .	Gevrey.
Physique	Pionchon.
Chimie	Pigeon.
Chimie appliquée	Metzner.
Zoologie et Physiologie animale	Hesse.
Botanique	Queva.
Géologie, géographie physique et minéralogie	Chaput.

Professeurs titulaires sans chaire

Chargé du cours de physique (P.C.N.)	Boutaric.
Maître de conférences de chimie (P. C. N.)	Voisenet.

Chargés de cours complémentaires

Astronomie	Gevrey.
Zoologie (P. C. N.)	Paris.
Botanique (P. C. N.)	Queva.
Mathématiques générales	Cerf. Lebel.
Physique industrielle et chimie-physique	Boutaric.
Minéralogie (conférence)	Ciry.

Chefs de travaux

Physique	Roy.
Chimie	Bellet.

MM. Droux, secrétaire,
Faudot, secrétaire-adjoint.

Examinateurs de la thèse

MM. Boutaric, président ; Pigeon, Voisenet.

La Faculté n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les thèses ; ces opinions doivent être considérées comme propres à leurs auteurs.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAITRE,

Monsieur le Professeur BOUTARIC.

A MES GRAND'MÈRES.

CHAPITRE PREMIER

Introduction.
Considérations générales
sur les températures critiques de dissolution

La notion d'état critique a été introduite dans la science, à la suite des expériences classiques d'Andrews sur la compressibilité et la liquéfaction du gaz carbonique. De ces expériences a été déduite également la notion de continuité de l'état liquide et de l'état gazeux et cette notion a été magistralement développée par van der Waals dans sa thèse classique, ainsi que dans ses travaux ultérieurs et ceux d'un grand nombre de ses disciples.

Ces deux notions d'état critique et de continuité entre deux phases fluides, appliquées dans les deux travaux cités plus haut aux corps purs seulement, ont été étendues aux mélanges et à l'étude de la miscibilité partielle des liquides entre eux.

On dit qu'un fluide initialement séparé en deux phases est à l'état critique lorsqu'en faisant varier convenablement les conditions imposées à ce système,

les deux phases qui se font équilibre arrivent à se confondre, c'est-à-dire à être identiques en tous points.

Rappelons brièvement les propriétés classiques relatives à l'état critique dans le cas d'un fluide unique et dans celui d'un mélange de deux liquides.

I. — *Point critique dans la vaporisation d'un fluide unique.*

Étudions la vaporisation d'un fluide, de CO^2 par exemple. A chaque température T correspond une pression P : la tension de vapeur saturée à la température T qui assure l'équilibre entre le liquide et la vapeur. Lorsque à la température T et sous la tension de vapeur saturée qui se rapporte à cette température, l'unité de masse de vapeur se condense, il y a dégagement d'une quantité de chaleur L qui est la *chaleur de vaporisation à la température T*.

A la température T et sous la tension de vapeur saturée relative à cette température, l'unité de masse du liquide occupe un volume u^1 et l'unité de masse de vapeur occupe un volume u_2, u_1 et u_2 sont les volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée à la température T.

Faisons croître la température T et suivons les variations des quatre quantités P, L, u_1 et u^2. Lorsque la température T croît jusqu'à une température Θ, voisine de 31° 35 C, la tension de vapeur saturée croît

jusqu'à une valeur π, voisine de 72 atm. 9. La chaleur de vaporisation diminue et tend vers 0.

La vapeur saturée devient de plus en plus dense, en sorte que son volume spécifique u_2 diminue, le liquide saturé devient de moins en moins dense, en sorte que son volume spécifique u_1 augmente, u_1 et u_2 tendent vers une même valeur que nous désignerons par φ.

Ainsi à une température inférieure à Θ, et très peu différente de Θ, le liquide saturé et la vapeur

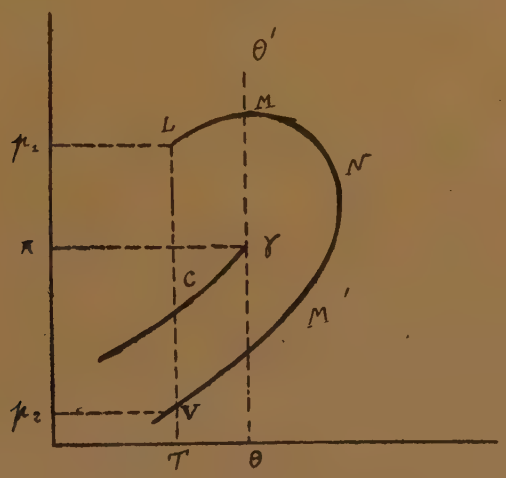

Fig. 1.

saturée se transforment l'un en l'autre sans absorption ni dégagement appréciable de chaleur et sans changement appréciable de volume ; les diverses propriétés physiques, propriétés optiques, propriétés capillaires, etc..., de l'une des deux phases ne se peuvent plus distinguer des propriétés analogues de l'autre phase.

On peut dire que lorsque la température tend vers la valeur Θ, l'anhydride carbonique liquide ou en vapeur tend vers un même état limite que l'on nomme l'état critique de l'anhydride carbonique.

Θ, π, φ se nomment la température critique, la pression critique, le volume spécifique critique de ce fluide.

La courbe des pressions maxima C (fig. 1) monte de gauche à droite jusqu'au point γ, d'abscisse Θ et d'ordonnée π qui porte le nom de point critique.

Pour $T > \Theta$, on ne peut plus sous aucune pression, observer l'anhydride carbonique partagé en deux phases : liquide et vapeur, ce corps est alors constamment homogène en un état qui se nomme l'état de gaz.

Pour $T < \Theta$, prenons le système sous une pression p_1, supérieure à la tension de vapeur saturée π à la même température, le point figuratif est alors en L et le système est à l'état liquide. Nous pouvons faire varier la température et la pression de telle sorte que le point figuratif décrive un chemin tel que $L\ M\ N\ M'\ V$: ce chemin coupe la ligne $\Theta\Theta'$ au-dessus du point critique γ, descend en demeurant à droite de $\Theta\Theta'$, perce de nouveau cette ligne en un point M', situé au-dessus du point critique γ et parvient en un point V dont l'abscisse est la température initiale T, mais dont l'ordonnée p_2 est inférieure à la tension de vapeur saturée à cette température.

Tant que le point figuratif va de L en M, le système est en entier à l'état liquide, il est à l'état gazeux lorsque le point figuratif parcourt le chemin MNM', enfin le trajet $M'V$ correspond à un état de vapeur homogène.

Or, tandis que le point figuratif décrit un semblable trajet, on n'observe à aucun moment de changement brusque en l'une quelconque des propriétés du système ; le passage de l'état liquide initial à l'état final de vapeur se fait d'une manière graduelle et parfaitement continue.

II. — *Mélanges doubles liquides*

Beaucoup de liquides ne se dissolvent mutuellement qu'en partie : eau et éther, eau et aniline, eau et phénol. Le mélange des deux liquides ne demeure pas homogène : pour des proportions convenables, il se sépare en deux couches, de composition et de densité différentes, formant un mélange double liquide bivariant :

$$C = 2$$
$$V = 2$$
$$\varphi = 2$$

Si on fixe la température et la pression, la composition de chaque phase est déterminée, indépendante des masses des deux liquides en présence.

Sous une pression déterminée, si la température varie, la composition varie, exemple « eau-phénol » sous la pression atmosphérique.

	% de phénol	
	Couche la plus légère	Couche la plus lourde
20°	7	72
45°	10	65
67°	26	37

La température critique est très voisine de 69°.

Soit X le nombre de grammes de phénol dans 1 gramme de la couche la plus dense et x le nombre de grammes de phénol dans 1 gramme de la couche la

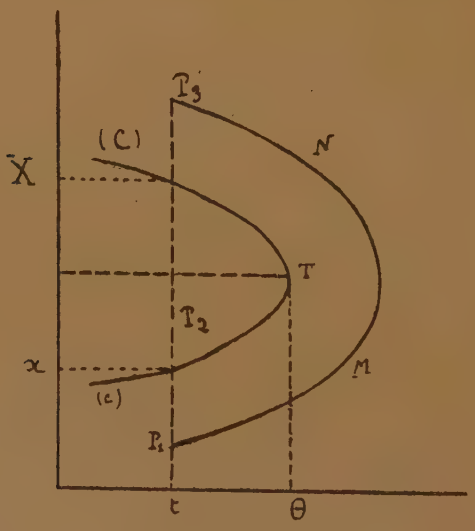

Fig. 2.

moins dense. Quand la température va en croissant, les deux courbes se rapprochent. Elles se raccordent pour $\theta = 69°$ C.

A une température $t < \Theta$, (fig. 2), le mélange est à l'état homogène qu'on peut appeler *couche supérieure*, si le point figuratif P_1 est en-dessous de (*c*). Il est partagé en deux couches, si le point figuratif P_2 est entre (*c*) et (*C*). Il est à l'état homogène que l'on peut appeler *couche inférieure*, si le point figuratif est en P_3, au-dessus de (*C*).

On peut passer de P_3 en P_2 de deux manières différentes :

1° *A température invariable* : il suffira d'ajouter de l'eau dans le système, car la concentration va en s'abaissant de même que le point figuratif. Quand il atteint la concentration x, une deuxième couche pauvre en phénol apparaît, et prend de l'importance à mesure qu'on ajoute de l'eau. On arrive en P_1, état homogène pauvre en phénol, on est passé du premier état homogène au deuxième par une série d'états dans lesquels on a constaté une discontinuité : formation de deux couches.

2° Au fur et à mesure qu'on ajoute de l'eau, augmentons puis diminuons la température suivant le trajet P_3NMP_1, nous ne verrons jamais de cette manière apparaître les deux couches ; nous sommes passés de P_3 en P_1 par une série continue d'états homogènes.

Températures critiques de « couples liquides »

	Θ
phénol-eau	69°
acide benzoïque-eau	116
aniline-eau	166
CS^2-alcool méthylique	40°

Que devient la variance lorsque l'état critique est réalisé ?

Il pourrait sembler à première vue que le système formé toujours de deux constituants indépendants ne comprend qu'une seule phase et qu'il est par suite tri-variant.

En réalité le système comprend deux phases dont les compositions sont devenues identiques. L'identité de composition des deux phases constitue une condition imposée au système du mélange double qui était bi-variant ; un seul facteur suffit à déterminer le système, par exemple la pression. Si l'on opère sous une pression déterminée, la température pour laquelle est réalisée l'identité de composition des phases, c'est-à-dire la température critique de dissolution, est parfaitement déterminée pour un couple de corps donné.

La température critique dépend de la pression, elle augmente légèrement avec la pression.

Il est des cas ou les mélanges envisagés demeurent homogènes à des températures inférieures à Θ, tandis qu'aux températures supérieures, ils peuvent se séparer en deux couches.

Exemples :

	Θ
diéthylamine-eau	122°
triéthylamine-eau	20°

Certains mélanges ont deux températures critiques : nicotine-eau ; la courbe est fermée. Au-dessus de la plus élevée, au-dessous de la plus basse, la miscibilité est complète.

III. — *Températures critiques de dissolution des divers couples liquides étudiés*

Nous donnons ici un tableau des températures critiques de dissolution de couples liquides en désignant par Θ_1 les températures critiques supérieures et par Θ_2 les températures critiques inférieures.

	Θ_1	Θ_2	
Aniline et eau	164 ° 5		Alexej ew
Phénolate de phénylammonium-eau	140 ° 5		»
Acide benzoïque-eau	115 ° 5		»
Metanitrobenzine-eau	107 ° 5		»
Alcool iso-butylique-eau	131 ° 5		»
Chlorobenzine-soufre	116 °		»
Essence de moutarde-soufre	124 °		»
Aniline-soufre	138 °		»
Benzine-soufre	164 °		»
Toluène-soufre	179 °		»
Phénol-eau	69 °		Rothmund.
Propionitrile-eau	113 ° 2		»
Furfurol-eau	122 ° 4		»
Acétylacétone-eau	87 ° 2		»
Acide isobutyrique-eau	24 ° 3		»
Hexane-alcool méthylique	42 ° 8		»
CS^2 -alcool méthylique	40 ° 9		»
Resorcine-benzine	109 °		»
Méthyléthylcétone-eau	151 °		»
β collidine-eau		4 °	»
triéthylamine-eau		20 °	»
di-éthylamine-eau	122 °		»
Zinc et Bismuth	entre 800 et 900°		WSpring et Romanow.
P. Nitrophénol-eau	90 ° 3		Timmermanns.
Acide butyrique normal-eau	-2° 3		»
Alcool butylique secondaire-eau.	113 ° 7		»
Nitrométhane-eau	103 °		»
Hexane-nitrobenzine	19 ° 2		»
Cyanure d'éthyle-eau	55 °		Schreinemakers.
Succinonitrile-eau	55 °		»

	Θ_1	Θ_2	
Acroleine-eau	88 ° 2		Corbet.
Ortho-crésol-eau	164 ° 7		»
Méta-crésol-eau	146 ° 7		»
Para-crésol-eau	142 °		»
Alcool méthylique-benzine	29 °		»
Acétone-benzine	27 ° 2		»
Acide salicylique-eau	86 ° 2		»
Isopentane-aniline	77 °		Aubert.
Hexane-aniline	69 °		»
Octane-aniline	72 °		»
Cylopentane-aniline	18 °		»
Cylcohexane-aniline	31 °		»
Diméthylcyclo-hexane1-3-aniline	49 °		»

IV. — *Analogie entre les mélanges doubles liquides et les systèmes formés de deux phases, liquide et vapeur en équilibre.*

Travail de M. Boutaric (1).

On a souvent signalé l'analogie entre la forme des courbes qui représentent la composition en fonction de la température des deux couches d'un mélange double liquide et celle des courbes donnant en fonction de la température la densité des deux phases, liquide et gazeuse, en équilibre fournie par un corps pur. Nous nous sommes proposé ici d'indiquer d'autres analogies entre les mélanges doubles liquides et les fluides saturés.

1. Considérons un mélange double liquide, phénol

(1) A. Boutaric, *Journal de Chimie-Physique*, 24, n° 1, page 59, 1927.

et eau par exemple, en équilibre avec la vapeur mixte qu'il émet. Le système comprend 2 constituants et 3 phases (2 phases liquides et une phase vapeur), il est monôvariant. A une température donnée, il est parfaitement déterminé : la composition de chacune des phases liquides, la pression et la composition de la vapeur sont déterminées.

Chacune des deux phases liquides peut être considérée soit comme une solution de phénol dans l'eau, soit comme une solution d'eau dans le phénol. Considérons-les d'abord, comme des solutions de phénol dans l'eau, la pression de la vapeur d'eau qu'elles émettent étant la même, il faut en conclure que le phénol y possède, malgré des différences énormes de concentration la même pression osmotique. Considérons maintenant les deux phases liquides comme des solutions d'eau dans le phénol, la pression de la vapeur du phénol étant la même, il faut en conclure que l'eau considérée comme corps dissous possède, malgré la grande différence des concentrations, la même pression osmotique dans les deux phases.

2. Considérons un mélange de phénol et d'eau contenant 1 gramme de phénol. Partons d'une solution très diluée occupant par suite un très grand volume, disposons-la dans un cylindre fermé par un piston semi-perméable qui se laisse traverser librement par l'eau mais est imperméable au phénol. Le cylindre étant maintenu à température invariable, enfonçons lentement le piston de manière à réduire le volume, représentons les variations qu'éprouve la pression osmotique π du phénol dans l'eau pendant cette

diminution isothermique du volume v occupé par la solution.

a) A des températures inférieures à 69°, pour un volume v très grand, la pression osmotique est très faible, elle augmente à mesure que diminue le volume v, suivant la loi approximative :

$$\pi v = \text{constante.}$$

Le point figuratif (fig. 3) décrit une branche de courbe AB qui est sensiblement une portion d'hyperbole équilatère. Au point B, pour un certain volume v_1 auquel correspond une concentration x_1 du phénol

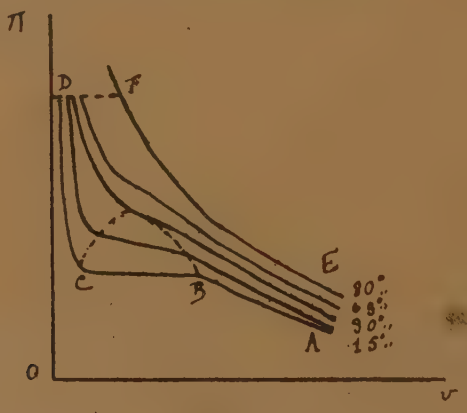

Fig. 3.

dans la solution apparaît une goutte de la phase phénol-eau, riche en phénol ; pour des volumes de l'ensemble de plus en plus faibles, la proportion relative de la phase riche en phénol va en augmentant

dans le mélange en même temps que diminue la proportion relative de la phase riche en eau. Pour un certain volume v_2, correspondant à une certaine teneur x_2 du phénol dans le mélange, le système se réduit à une seule phase riche en phénol. Pour des teneurs en eau de plus en plus faibles, c'est-à-dire pour des volumes v de plus en plus petits, la pression osmotique du phénol va en augmentant très vite, ce qui est représenté sur la portion de courbe *C D*.

A une température plus élevée, 40°, par exemple, les phénomènes sont analogues, mais le palier BC est raccourci et plus élevé.

b) Il s'élève et se raccourcit de plus en plus à mesure que la température augmente et se réduit à un point pour la température de 69°.

c) Au-dessus de cette température, on ne constate plus aucune discontinuité dans le mélange phénol et eau, à mesure qu'on diminue la teneur en eau du mélange et le point figuratif décrit une courbe régulière telle que EF.

3. On peut passer d'une manière continue d'un état du mélange constitué par une solution étendue du phénol dans l'eau à une température inférieure à 69°, par exemple 15° (point *A*) à un autre état constitué par une solution concentrée de phénol dans l'eau à la même température (point *B*).

Elevons de 15 à 80° par exemple la température de la solution étendue, le point figuratif passe sous un volume sensiblement invariable du point A en un point tel que M. Enfermons ensuite la solution dans un

cylindre fermé par un piston perméable à l'eau, imperméable au phénol, en enfonçant lentement le piston nous diminuerons le volume de la solution et nous augmenterons la pression osmotique du phénol dans l'eau, le point figuratif se déplacera sur la courbe EF du point M en un point N qui correspond à une solution concentrée de phénol dans l'eau. Abaissons ensuite la température de 80 à 15° à volume sensiblement invariable, la pression osmotique diminue et le point figuratif passe de N en D.

En A, la solution constitue la phase riche en eau du mélange double phénol et eau, en D, la solution constitue la phase riche en phénol du même mélange à la même température. Nous sommes passés par la transformation indiquée de l'état A à l'état D sans qu'aucune discontinuité apparaisse jamais dans la solution.

V. — *Addition d'une troisième substance*

A un mélange double liquide, ajoutons une troisième substance soluble dans chacun des constituants du mélange. Le système divisé en 2 phases comprend 3 constituants et est tri-variant. On peut se donner la température, la pression et une troisième contition par exemple la proportion x de la troisième substance C dans l'un des constituants A ou B du mélange. Le système est alors parfaitement déterminé et notamment la proportion relative des constituants A et B dans chacune des couches est déterminée. On voit

que cette proportion pour une température et une pression données est une fonction de x. Au point critique le système devient bi-variant, sous une pression déterminée on peut se donner le coefficient x. La température d'équilibre est alors déterminée. On voit que sous une pression déterminée, cette température est une fonction de x.

VI. — *Mélanges ternaires*

Nous donnons le résumé des conclusions les plus importantes de l'étude de Timmermanns (1) sur les mélanges ternaires.

Timmermanns détermine tout d'abord l'influence qu'exerce l'addition d'un troisième composant sur la miscibilité de deux liquides suivant qu'ils possèdent une T. C. D., sont miscibles en toutes proportions ou n'ont entre eux qu'une très faible miscibilité.

Les conclusions auxquelles aboutit l'auteur après l'étude du premier cas, sont les suivantes :

L'addition, même en faibles quantités, d'un troisième composant à un « couple liquide » donné, exerce une grande influence sur la forme comme sur la position de la courbe de saturation.

Suivant que ce *troisième composant* est soluble dans *l'un* des liquides, ou *également miscible aux deux*, il élève ou *abaisse* leur température critique de

(1) Timmermanns, *Zeitschrift für physika lische chemie*, t. 58, 1907.

dissolution. Ainsi la naphtaline élève la T. C. D. du système « eau-phénol » : elle est insoluble dans l'eau, miscible au phénol. L'anthraquinone, le camphre, le benzophénone, le benzile agissent de même ; au contraire, l'acide salicylique, le cyanure de mercure, solubles également dans l'eau et le phénol, amènent l'abaissement de la *T. C. D.* du couple liquide envisagé.

L'addition d'une troisième substance, convenablement choisie, à un mélange de deux liquides *miscibles en toutes proportions* peut amener leur séparation en deux couches.

La région où la solution n'est pas homogène est limitée par une courbe fermée qui s'élargit à mesure qu'augmente la quantité de substance ajoutée.

Les sels et les corps organiques sont susceptibles d'amener la séparation d'un mélange liquide.

Pour chaque « couple liquide » envisagé, la concentration de la troisième substance nécessaire à l'apparition des couches est différente. Sa valeur est plus petite pour les sels, en raison sans doute de leur dissociation : un poids moléculaire plus petit et un degré de dissociation plus grand favorisent leur activité, de même qu'une grande différence de solubilité dans les 2 liquides.

On considère que la T. C. D. de deux liquides *faiblement miscibles* est trop élevée pour être atteinte pratiquement. L'addition d'une troisième substance, *miscible aux deux liquides en présence*, augmentera leur solubilité réciproque. Cette loi très générale s'applique aux mélanges de métaux eux-mêmes : le zinc et le bismuth, peu solubles à l'état fondu, sont

rendus miscibles par addition de petites quantités d'étain.

La seconde partie du travail de Timmermanns est réservée à l'étude générale des mélanges ternaires selon qu'ils sont constitués par 3 liquides ; par 2 liquides et un corps pur ; l'auteur envisage également l'équilibre en présence d'une phase solide.

On peut ranger les *mélanges de trois liquides* dans les catégories suivantes :

a) des trois liquides en présence, *deux* sont toujours *miscibles* l'un avec l'autre. Le mélange ternaire est toujours homogène à chaque température et pour chaque concentration.

b) Deux des liquides, *A* et *B* par exemple, ont une T. C. D. avec le même troisième composant *C*. Dans ce cas les T. C. D. de tous les mélanges possibles se trouvent soit comprises entre les T. C. D. des mélanges *A. C.* et *B. C.*, soit hors de ces limites et présentent dans ce cas un maximum ou un minimum.

c) Deux des liquides sont *peu solubles* entre eux mais *miscibles* au troisième. Ce cas a été précédemment traité à propos de l'influence qu'exerce l'addition d'un troisième composant sur la T. C. D. d'un « couple liquide ».

d) Les liquides sont toujours *deux à deux peu solubles* : à une température déterminée on aura trois couches liquides en équilibre qui disparaissent par échauffement. Timmermanns cite comme exemple de ces remarquables systèmes ;

eau + éther + cyanure d'éthyle
eau + aniline + hexane

Timmermanns donne ensuite comme exemple de système ternaire comprenant *deux liquides et un corps pur*, les résultats de son étude du mélange « eau-phénol-chlorure de sodium » ; puis indique les conditions dans lesquelles le système « eau-phénol » demeure homogène en présence d'un excès de naphtaline ou d'acide succinique.

Il réserve enfin la dernière partie de son mémoire aux données numériques qui résument ses nombreuses expériences.

VII. — *Influence sur le miscibilité de deux liquides d'une troisième substance*

I. Cas où la troisième substance n'est soluble que dans l'un des constituants et est prise sous une faible concentration.

Travail de M. Boutaric et Mlle Nabot (1).

M. Boutaric et Mlle Nabot ont étudié le cas où la troisième substance n'étant soluble que dans l'un des deux liquides, leur solubilité réciproque se trouve diminuée : en désignant par A et B les deux liquides,

(1) *J. Ch. Phys.*, tome 20, n° 4, 1923.

C, la substance ajoutée (toujours sous une faible concentration) :

1° A une température déterminée, l'addition de *C*, diminue la proportion du liquide *A* dans les mélanges riches en *B* et celle du liquide *B* dans les mélanges riches en *A*.

2° Pour un mélange des liquides *A* et *B*, d'une concentration déterminée, la température d'équilibre, que le mélange soit riche en *A* ou riche en *B*, augmente par l'addition de la troisième substance *C*.

Qualitativement ces phénomènes semblent comparables à ceux que fournit la présence d'une substance dissoute dans un liquide :

1° Pour une température donnée, elle diminue la pression maxima du liquide.

2° Sous une pression donnée, elle élève la température d'équilibre.

M. Boutaric et M^lle^ Nabot se sont proposé de rechercher si l'analogie pouvait être poussée plus loin et si les phénomènes présentés par les mélanges liquides suivaient des lois analogues à celles de la tonométrie et de l'ébullioscopie. Ils ont opéré sur des mélanges de phénol et d'eau.

Leur travail comprend trois parties :

1° Etude de la diminution de solubilité relative du phénol et de l'eau à une température déterminée, par l'addition d'une troisième substance.

2° Etude de l'élévation de température d'équilibre

des mélanges de phénol et d'eau, d'une composition déterminée, par l'addition d'une troisième substance.

3° Comparaison des résultats obtenus avec l'abaissement de solubilité étudié par Nernst.

1° Ayant désigné par P le poids du phénol pour 100 grammes de mélange et par ΔP la variation positive ou négative de la composition, M. Boutaric et Mlle Nabot ont trouvé qu'à une température déterminée, l'addition au mélange de phénol et d'eau d'une substance soluble dans le phénol et insoluble dans l'eau augmente le poids P pour les mélanges riches en phénol et le diminue pour les mélanges riches en eau.

Ils ont étudié les lois que suit la variation relative de la composition $\frac{\Delta P}{P}$

a) Sous l'influence de la composition du mélange phénol et eau, la variation relative $\frac{\Delta P}{P}$ de la richesse du mélange en phénol, produite par une concentration déterminée de la substance dissoute dans le phénol, varie avec la température. Elle croît avec la température pour les mélanges riches en phénol et décroît pour les mélanges riches en eau ; comme il a été établi en ajoutant du salol à des mélanges d'eau et de phénol, riches en phénol et de la naphtaline à des mélanges riches en eau.

b) Sous l'influence de la concentration de la substance dissoute dans le phénol.

Lorsque les substances dissoutes dans le phénol sont insolubles dans l'eau, la variation relative $\frac{\Delta P}{P}$

de la richesse du mélange en phénol, à une température donnée, ne dépend que de la concentration moléculaire, rapportée au phénol, de la substance C.

α) *Mélanges riches en phénol.* — Pour les mélanges riches en phénol, avec le salol, l'azobenzol, l'anthraquinone, insolubles dans l'eau, les variations $\frac{\Delta P}{P}$ pour des concentrations moléculaires égales, sont très voisines. Quand la substance C est aussi soluble dans l'eau, la variation $\frac{\Delta P}{P}$ est moindre, c'est le cas de la naphtylamine légèrement soluble dans l'eau, c'est également le cas de la naphtaline, considérée comme insoluble dans l'eau bien que lui communiquant une forte odeur. Pour l'urée, corps très soluble à la fois dans le phénol et dans l'eau, le sens de la variation $\frac{\Delta P}{P}$ est inversé.

β) *Mélanges riches en eau.* — Pour les mélanges riches en eau, les substances dissoutes s'en séparent à basse température, même quand la concentration est faible (solutions centi-normales). Seule, la naphtaline est demeurée en solution jusqu'à des concentrations $\frac{2}{100}$ normales, ce qui a permis de vérifier que $\frac{\Delta P}{P}$ demeurait sensiblement proportionnel à la concentration.

2° Etude de l'élévation de la température d'équilibre des mélanges de phénol et d'eau, d'une composition déterminée, par l'addition d'une troisième substance.

a) Influence de la composition du mélange phénol-eau.

Pour les mélanges riches en phénol, aussi bien que pour les mélanges riches en eau, l'élévation de température diminue à mesure qu'augmente la proportion de phénol dans le mélange, c'est ce qui a été vérifié en ajoutant du salol à des mélanges riches en phénol de la naphtaline à des mélanges riches en eau.

b) Influence de la concentration moléculaire des substances dissoutes dans le phénol.

α) Mélanges riches en phénol. Pour un mélange de phénol et d'eau de composition déterminée, l'élévation de la température d'équilibre ne dépend que de la concentration moléculaire.

β) Les substances dissoutes dans le phénol s'en séparent à basse température et les résultats obtenus n'ont pas de signification précise.

II. Influence de l'addition d'une troisième substance sur la température critique de dissolution du phénol et de l'eau.

Travail de MM. John Duckett et William Hamilton Patterson (1).

MM. John Duckett et William Hamilton-Patterson ont étudié l'influence qu'exerce sur la T. C. D. du mélange phénol et eau, l'addition d'une troisième substance dans les cas où cette substance est soluble :

1° dans l'eau.

2° dans le phénol.

3° dans l'eau et le phénol.

---

(1) *The Journal of physikal chemistry*, mars 1925, t. XXIV, n° 3, p. 295.

Ils ont obtenu leurs résultats en ajoutant la troisième substance à un mélange de 36,1 % de phénol et 63,9 % d'eau, concentration critique de ce couple liquide dont la T. C. D. a été trouvée par eux égale à 66°.

1° Parmi les substances solubles dans l'eau, élevant la T. C. D., MM. Duckett et Patterson ont étudié : NaCl, KCl, KBr, KI, NH^4Cl, NH^4Br, NH^4NO^3, KNO^3, SO^4Na^210Aq, et résumé les résultats de leurs expériences en tableaux donnant :

c : nombre de grammes de sel pour 1.000 gr. de solution totale.

mol c : concentration moléculaire ; rapport de la concentration au poids moléculaire.

T. C. D. : température critique de dissolution.

e : élévation de température critique produite par l'addition du sel.

E : élévation moléculaire.

Nous donnons ici quelques-uns des résultats obtenus :

NaCl

c	*mol c*	*T. C. D.*	*e*	*E*
1,550	.20649	69,25	3,25	123,
9,642	.1648	82,2	16,2	98,3

KCl

1,772	.02379	68,45	2,45	103,
15,54	.02085	83,2	17,2	82,5

c	$mol\ c$	$T.\ C.\ D.$	e	E
		KBr		
4,481	.03766	69,5	3,5	92,1
27,46	.02308	85,2	16,2	70,2
		KI		
4,149	.025	67,85	1,85	74,
57,51	.03465	83,1	17,1	49,4
		NH^4Cl		
2,23	.04169	69,2	3,2	76,8
15,09	.02819	82,7	16,7	59,2
		NH^4Br		
1,913	.01952	67,45	1,45	74,3
39,26	.4006	86,	20,	49,9
		NH^4NO^3		
4,294	.05368	68,5	2,5	46,6
35,61	.4451	80,35	14,35	32,2
		KNO^3		
1,586	.0157	67,25	1,25	79,6
25,66	.02541	78,8	12,8	50,4
		SO^4Na^210Aq		
2,147	.00667	68,6	2,6	390,
10,07	.0313	76,25	10,25	328,

Dans le tableau suivant, nous donnons les valeurs de l'élévation moléculaire E.

	Mol. c : 0,03 à 0,1	Mol. c : 0,1 à 0,2
NH^4NO^3	46,5	40,
KI	66,	56,
KNO^3	66,	56,5
NH^4Br	68,5	59,
NH^4Cl	75,	66,5
KBr.....	87,	75,5
KCl	93,	83,
NaCl	112,5	100,
SO^4K^2	256,	128,
SO^4Na^2	315,	

Ce qui permet de ranger anions et cations dans l'ordre suivant lequel ils élèvent la T. C. D. :

cations : $Na > K > NH^4$

anions : $SO^4 > Cl > Br > I = NO^3$

2° Substances solubles dans le phénol, élevant la T. C. D.

Ont été étudiées les substances suivantes : azobenzène, salol, naphtaline, camphre, acide palmitique et acide stéarique. Pour l'azobenzène et le salol, MM. Duckett et Patterson ont fait la même remarque que M. Boutaric et Mlle Nabot, à savoir qu'avec ces corps on obtient une élévation identique pour des concentrations équimoléculaires.

Azobenzène

c	*mol. c*	*T. C. D.*	*e*	*E*
.9747	.00536	67,6	1,6	299,
9,262	.05089	80,6	14,6	287,

Salol

c	*mol. c.*	*T. C. D.*	*e*	*E.*
2,247	.0195	68,8	2,8	267,
11,53	.05392	80,4	14,4	267,

3° Substances solubles dans le phénol et dans l'eau. Ont été étudiées le cyanure de mercure, l'urée et le sucre de canne. Ces différents corps conduisent à un faible abaissement de la température critique de dissolution.

Nous nous sommes proposé dans ce travail la détermination de quelques courbes de solubilité et de quelques températures critiques de dissolution par les méthodes directes et indirectes que nous exposons dans la suite. Nous avons fait l'étude de quelques mélanges ternaires, puis l'application des T. C. D. à l'analyse chimique des corps gras, des hydrocarbures, des créosotes.

CHAPITRE II

Détermination de quelques courbes de solubilité et de quelques températures critiques de dissolution.

I. *Méthode directe*

Nous avons effectué la plupart de nos déterminations en tubes scellés : si cette technique présente parfois quelque danger, elle a l'avantage d'éviter diverses causes d'erreur dues en particulier à l'hygroscopicité ou à la volatilité des corps en présence. Les tubes de

verre employés, de moyenne épaisseur, avaient environ 15 centimètres de longueur, un centimètre de diamètre, et de 1 m/m 5 à 2 millimètres d'épaisseur. Ils étaient fermés au chalumeau en pointe, pour diminuer les risques d'explosion. Un tube ainsi établi, contenant les corps à étudier, était fixé à la tige d'un thermomètre de précision gradué en 1/2 ou en 1/5 de degré, de façon que la partie inférieure du tube qui contient les substances se trouve à la même hauteur que la boule du thermomètre ; le tout plonge, suivant les cas, dans un bain d'eau ou d'huile de vaseline.

Pour déterminer la courbe de solubilité et la T. C. D. de deux corps *A* et *B*, on enferme dans le tube un poids connu de *A* et un poids connu de *B* ; on chauffe le mélange jusqu'à avoir une solution homogène, puis on le refroidit lentement. A un moment donné, on constate l'apparition d'un trouble très net, qu'un nouvel échauffement de 1 à 2 dixièmes degré suffit à faire disparaître (nous avons toujours procédé de la même manière : partant des régions où la solution était homogène, pour nous rapprocher de la température de mélange, les lectures étaient ainsi beaucoup plus exactes que si l'on opérait en sens inverse). Après avoir noté la température d'apparition du trouble, on brise la pointe du tube, on ajoute une nouvelle quantité du corps *B*, on détermine la nouvelle température d'opalescence et ainsi de suite. On peut alors tracer la courbe de miscibilité sur laquelle on relève la T. C. D.

C'est de cette façon que nous avons déterminé la courbe de solubilité et la T. C. D. de l'acroléine et de l'eau, les T. C. D. du benzène et de l'acétone, des

divers crésols et de l'eau, de l'acide salicylique et de l'eau.

« Acroléine-Eau «

L'acroléine et l'eau ne sont pas miscibles en toutes proportions. Dans le cas le plus général, un mélange d'eau et d'acroleine se sépare en deux couches de composition et de densités différentes : la couche inférieure constitue une solution saturée d'acroleine dans l'eau (mélange riche en eau), la couche supérieure, une solution saturée d'eau dans l'acroleine (mélange riche en acroleine).

La courbe de solubilité que nous avons obtenu se raccorde parfaitement avec celle déterminée antérieurement par M. Boutaric (1) jusqu'à la température de 53°.

Les mesures ont été faites sur de l'acroleine fraîchement distillée et bouillant à 51° sous 738 mm. de mercure, à laquelle on ajoute 1/250 de son poids d'hydroquinone pour la stabiliser. Le tableau suivant résume les mesures faites, il donne les températures d'apparition du trouble pour des mélanges contenant p grammes d'eau et π grammes d'acroleine, la composition de la solution étant représentée par l'expression : $\frac{100\ \pi}{p+\pi}$ qui donne le poids d'acroleine dans 100 de mélange.

(1) A. Boutaric, *Journal de Chimie-Physique*, 18, 1920, p. 127.

Tableau 1

$\frac{100\ \pi}{p + \pi}$	t
95	0°
91,5	32,5
89,6	44,4
87,8	50
86,8	53
79,3	74,5
69,9	82
64,8	84
58,7	87,8
56,2	88
55,5	88
46,9	85,5
39,9	77,8
30,3	62
25,1	48
20	0

La figure 4 reproduit la courbe de miscibilité sur laquelle on peut relever la température et la composition critiques :

Température critique $\Theta = 88°$

Composition critique $\frac{100\ \pi}{p + \pi} = 56°2$

Pour nous rendre compte de l'influence qu'exerce sur la température critique la quantité d'hydroquinone ajoutée comme stabilisant, nous avons cherché com-

ment varie cette température critique quand on ajoute à l'acroleine des proportions variables d'hydroquinone

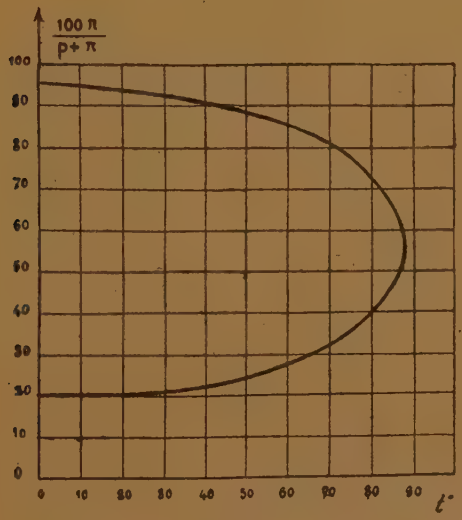

Fig. 4.

jusqu'à 3 % environ. Voici les températures relevées pour des proportions différentes d'hydroquinone :

Tableau 2

Proportions d'hydroquinone	Θ
0,4 pour 100	88°
0,92 »	87,8
1,84 »	86
2,7 »	83

En portant en abcisses les pourcentages d'hydroquinone et en ordonnées les températures Θ relevées, en prolongeant la courbe obtenue jusqu'à l'axe des abcisses on obtient comme température critique de l'acroleine pure et de l'eau, la valeur 88°2. L'hydroquinone utilisée pour stabiliser l'acroleine n'a pas d'influence appréciable sur la température critique. Nous nous sommes assurés qu'elle n'en a pas davantage sur la forme de la courbe de solubilité. Au voisinage du point critique, la courbe de solubilité relative à l'acroleine contenant 2,7 % d'hydroquinone s'obtient en augmentant de 5° les abscisses de tous les points de la courbe relative à l'acroleine stabilisée par 0,4 % d'hydroquinone.

Nous avons étudié la variation qu'éprouve la température critique quand on dissout dans l'acroleine des poids croissants de résine d'acroleine soluble.

Tableau 3

Résine dissoute pour 100	Θ
0,	88°
5,1	92
8,5	94
12,1	94,5

M. Boutaric et Mlle Nabot (1) ont montré antérieurement que lorsqu'on dissout dans l'un des consti-

(1) Boutaric et Y. Nabot, *Journal de Chimie-Physique*, tome XX, n° 4, 1923, p. 484.

tuants d'un mélange double liquide une substance insoluble dans l'autre constituant, l'élévation de température d'équilibre pour une certaine composition du mélange ne dépend que de la concentration moléculaire de la substance dissoute ; pour de faibles concentrations de la substance dissoute, elle est sensiblement proportionnelle à cette concentration. Les substances de très grand poids moléculaire ne devraient donc produire que des variations insignifiantes de la température d'équilibre. Il résulte des mesures précédentes que la résine d'acroléine, tout en ayant un poids moléculaire élevé, ne saurait être comparée à une substance colloïdale.

C'est ce que nous avons confirmé par des mesures cryoscopiques dans l'acide acétique ($t_F = 16°5$). Voici, pour diverses concentrations c de la solution de résine dans l'acide acétique, les abaissements Δ du point de congélation observés et les valeurs du poids moléculaire M de la sérine, calculées par la formule : $M = 3.900 \frac{c}{\Delta}$

Tableau 4

c	Δ	M
0,11	0,7	543
0,12	0,9	542
0,13	0,87	547
0,16	0,9	547

La moyenne des valeurs obtenues $M = 544,7$ semble indiquer que la résine étudiée est un polymère

de l'acroléine voisin de la formule : $(CH^2 = CH\text{-}CHO)^{10}$.

Nous avons vérifié que la résine ne laisse pas de résidu par calcination en sorte que l'abaissement observé ne peut être attribué à une impureté saline.

« Benzène-Acétone »

Les mesures ont été faites sur des mélanges de benzène bouillant à 79° sous 740 mm. de mercure, et d'acétone bouillant à 55°5 sous 742 mm. de mercure. Le tableau 5 résume les mesures faites, il donne les températures d'apparition du trouble pour des mélanges contenant p grammes d'acétone et π grammes de benzène, la composition de la solution étant représentée par l'expression $\frac{100\,\pi}{p+\pi}$ qui donne le poids de benzène dans 100 de mélange.

Tableau 5

t	$\frac{100\,\pi}{p+\pi}$
22°	92,7
27	90
26,5	88,5
24	84,6
22	83,4
20,5	82

Sur la courbe de miscibilité, nous avons relevé la température et la composition critiques :

Température critique $\Theta = 27°2$

Composition critique $\frac{100\ \pi}{p+\pi} = 89$

« Crésols-Eau »

Nous avons étudié successivement 3 échantillons de crésols : crésol ortho ($t_F = 29°$), crésol méta ($t_F = 3°$), et crésol para ($t_F = 35°$) et déterminé leur température critique de dissolution avec l'eau. Le tableau 6 résume les mesures faites : il donne les températures d'apparition du trouble pour des mélanges contenant p grammes d'eau et π grammes de crésols, la composition de la solution étant représentée par l'expression $\frac{100\ \pi}{p+\pi}$ qui donne le poids de crésol dans 100 de mélange.

Tableau 6

Crésol ortho		*Crésol méta*		*Crésol para*	
t	$\frac{100\ \pi}{p+\pi}$	t	$\frac{100\ \pi}{p+\pi}$	t	$\frac{100\ \pi}{p+\pi}$
159° 5	58	145°	51, 4	138° 5	52, 2
163°	50, 1	146° 5	37, 1	140°	49, 1
164° 7	42, 1	146° 2	31	142°	42
164° 5	32, 5	146°	25	142°	30, 4
164°	27	145°	18	141° 5	24, 4
				140°	16, 7

Sur les courbes de miscibilité ainsi établies, nous avons relevé les températures et les compositions critiques qui sont :

$$\Theta = 164°7$$

Pour le Crésol-ortho : $\frac{100\,\pi}{p+\pi} = 42,1$

$$\Theta = 146°7$$

Pour le Crésol-méta : $\frac{100\,\pi}{p+\pi} = 37,1$

$$\Theta = 142°$$

Pour le Crésol-para : $\frac{100\,\pi}{p+\pi} = 36,$

« Acide salicylique-Eau »

Alexejeff a indiqué comme température critique de dissolution de l'acide salicylique et de l'eau 90°5, en opérant avec un acide fondant à 158°, nous avons obtenu une température égale à 86°2. Le tableau 7 résume les mesures qui nous ont conduit à cette valeur : il donne les températures d'apparition du trouble pour des mélanges contenant p grammes d'eau et π grammes d'acide salicylique, la composition de la solution étant représentée par l'expression $\frac{100\,\pi}{p+\pi}$ qui donne le poids d'acide dans 100 de mélange.

Tableau 7

t	$\frac{100\,\pi}{p+\pi}$
84°	50,
84,5	46,2

t	$\frac{100\,\pi}{p+\pi}$
86	34,7
86	26,5
85,5	24,9
85	20,09

II. *Méthode indirecte*

Le tracé de la courbe de solubilité et, par suite, la détermination de la température critique de dissolution de deux liquides, *A* et *B* imparfaitement miscibles, devient difficile : 1° lorsque les liquides *A* et *B* ont des indices de réfraction voisins (le trouble qui précède la séparation des couches est alors difficile à saisir), 2° lorsque cette température est trop basse.

Dans les deux cas, on facilite les mesures, en ajoutant à l'un des éléments *A* du mélange une troisième substance *C* qui rend le trouble plus apparent ou élève la T. C. D. En répétant les mesures pour des concentrations décroissantes de *C* dans *A*, portant sur un graphique les températures critiques observées en fonction de ces concentrations et prolongeant la courbe jusqu'à l'axe des ordonnées, on obtient ainsi la T. C. D. du mélange *A-B*

C'est au moyen de cette méthode que nous avons déterminé la T. C. D. de *l'alcool méthylique* et du *benzène*, l'intermédiaire employé étant l'*huile de colza*. Nous avons déterminé la T. C. D., Θ du mélange formé par l'alcool méthylique et une solution de teneur *s* d'huile de colza dans le benzène (l'huile de colza

augmente nettement la visibilité du trouble). En répétant les mesures pour diverses teneurs s (s représente le quotient du poids d'huile par la somme des poids d'huile et de benzène) et représentant les valeurs observées de Θ en fonction de s, on obtient une courbe qui, prolongée jusqu'à l'axe des ordonnées, fournit la T. C. D. pour une teneur nulle en huile,

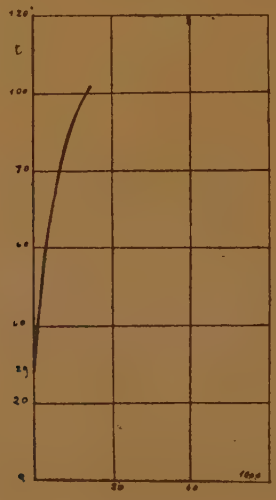

Fig. 5.

c'est-à-dire la température critique de dissolution du benzène et de l'alcool méthylique. On obtient ainsi par extrapolation 29° (figure 5).

Tableau 8

$100\,s$	Θ
14,2	102°5
9,4	90

100 s	Θ
4,8	71,
1,9	47,7
0	29 (extrapolé)

C'est par une méthode analogue que nous avons déterminé la T. C. D. des mélanges formés par le *benzène* et l'*alcool éthylique plus ou moins étendu d'eau.* Il suffisait d'étudier les températures critiques du mélange formé par l'alcool étendu et des solutions d'huile de colza dans le benzène de teneurs s en huile (s représente le quotient du poids d'huile par la somme des poids d'huile et de benzène), de tracer la courbe des T. C. D. en fonction de ces teneurs et de la prolonger jusqu'à une teneur nulle.

Voici, par exemple, les résultats relatifs aux mélanges de benzène et d'une solution hydro-alcoolique comprenant en poids 24,8 % d'eau.

Tableau 9

100 s	t
2,9	87°
1,9	73°3
0,5	61°

En prolongeant la courbe représentant t en fonction de s, jusqu'à une valeur nulle de s, on obtient 48° pour la T. C. D., Θ du benzène et de l'alcool à 24,8 % d'eau.

pour $s = 0$ $\Theta = 48°$

C'est par cette méthode que nous avons pu suivre la variation de la T. C. D. du benzène avec des solutions hydro-alcooliques de diverses concentrations. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant où σ représente le quotient du poids d'eau par le poids du mélange alcool-eau.

Tableau 10

$100\,\sigma$	Θ
24,8	48°
11,1	9°
6,1	— 16°
5,3	— 28 (?)
3,8	— 90 (?)

La courbe représentant Θ en fonction de σ tend asymptotiquement vers l'axe des ordonnées, d'où l'on peut conclure que le benzène et l'alcool pur sont miscibles en toutes proportions.

CHAPITRE III

Etude de quelques mélanges ternaires

Nous nous sommes proposé d'étudier systématiquement comment varie la température critique de dissolution *dans l'eau* d'un mélange en diverses proportions de deux des corps suivants : phénol, aniline, acide salicylique, acide benzoïque.

Dans un tube scellé, on enferme un poids connu d'un mélange de composition nB + (1—n) A et un poids connu d'eau. On chauffe le mélange jusqu'à miscibilité complète, puis on refroidit lentement et on note la température à laquelle se produit l'opalescence. On brise la pointe du tube, on ajoute une nouvelle quantité d'eau, on détermine la nouvelle température d'opalescence et ainsi de suite. On peut alors tracer la courbe de miscibilité avec l'eau du mélange nB + (1—n)A sur laquelle on relève la T. C. D.

On recommence la même détermination sur des mélanges nB + (1—n)A de composition variable, dans lesquels n prend diverses valeurs entre 0 et 1. On trace la courbe représentant la variation de θ en fonction de n. Cette courbe pour n = 0 part de

l'ordonnée relative à la température critique Θ_1 du mélange d'eau avec le corps A et aboutit, pour $N = 1$, à l'ordonnée relative à la température critique Θ_2 du mélange d'eau et du corps B.

Nos résultats expérimentaux sont représentés sur les courbes des figures 6, 7, 8, 9, 10. La figure 6 se

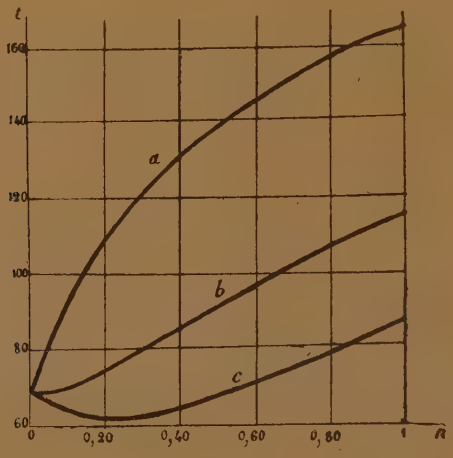

Fig. 6.

rapporte aux T. C. D. de l'eau avec les mélanges aniline-phénol (mélange A, courbe a) acide benzoïque-phénol (mélange B, courbe b), acide salicylique-phénol (mélange C, courbe c).

Le tableau 11 résume les mesures faites, il donne pour les diverses valeurs de n entre 0 et 1, les valeurs correspondantes des températures critiques de dissolution. Dans le mélange A, n représente le quotient du poids d'aniline par la somme des poids d'aniline et de phénol, dans le mélange B le quotient du poids

d'acide benzoïque par la somme des poids d'acide benzoïque et de phénol, dans le mélange *C*, le quotient du poids d'acide salicylique par la somme des poids d'acide salicylique et de phénol.

Tableau 11

Mélange A		Mélange B		Mélange C	
n	Θ	*n*	Θ	*n*	Θ
0	69°	0,	69°	0	69°
0,0209	74°	0,137	72°	0,132	62°
0,023	74°5	0,245	78°	0,203	61°5
0,0404	79°	0,375	84°5	0,336	63°
0,052	82°5	0,495	91°3	0,431	65°
0,26	115°	0,577	95°5	0,447	65°8
0,49	137°	0,714	102°3	0,487	66°9
0,702	150°5	1,	115°5	0.59	70°
1,	164°7			0,806	79°
				1,	86°2

La figure 7 se rapporte aux températures critiques de l'eau avec les mélanges acide benzoïque-aniline

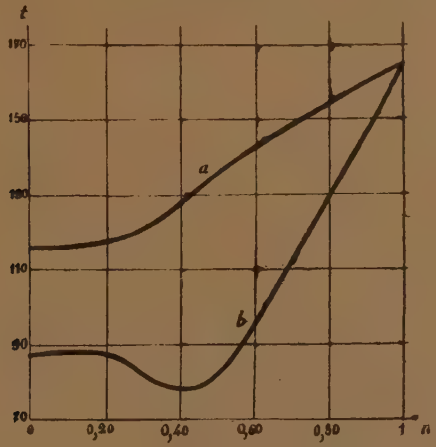

Fig. 7.

(mélange *D*, courbe *a*) acide salicylique-aniline (mélange *E*, courbe *b*). Le tableau 12 résume les mesures faites, il donne les valeurs de n et les températures critiques de dissolution, Θ correspondantes ; pour le mélange *D*, n représente le quotient du poids d'aniline par la somme des poids d'aniline et d'acide benzoïque ; pour le mélange *E*, n représente le quotient du poids d'aniline par la somme des poids d'aniline et d'acide salicylique.

Tableau 12

Mélange D		Mélange E	
n	Θ	*n*	Θ
0,	115°5	0,	86°2
0,147	117°	0,112	87°5
		0,201	86°5
0,331	125°5	0,289	83°
0,456	132°	0,378	78°
0,629	142°5	0,524	83°
1,	164°7	0,604	94°
		0,736	117°5
		1,	164°7

La figure 8 se rapporte aux températures critiques de l'eau avec les mélanges acide benzoïque-acide salicylique, le tableau 13 résume nos mesures, il donne les températures critiques correspondant aux diverses valeurs de *n* (*n* représente le quotient du poids d'acide benzoïque par la somme des poids d'acide benzoïque et d'acide salicylique.

Tableau 13

n	(-)
0	86°2
0,135	92,5
0,215	95
0,288	97,3
0,524	103,5
0,653	107,5
1	115,5

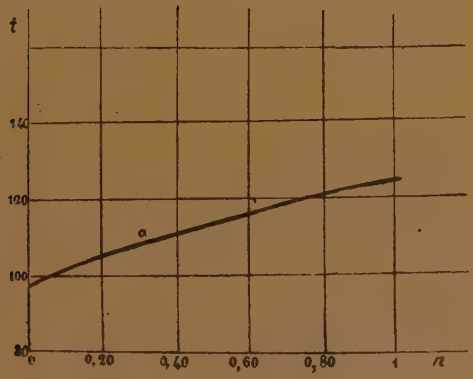

Fig. 8.

Il semble que la température critique ne varie linéairement en fonction de la composition n que si les corps A et B ont des fonctions chimiques voisines, c'est ce qui se produit pour le mélange acide benzoïque acide salicylique représenté sur la figure 8. C'est également ce que nous avons observé sur les mélanges du phénol avec les divers crésols. La figure 9 se rapporte aux températures critiques de l'eau avec les mélanges

phénol-ortho crésol (mélange *F*, courbe *a*), phénol-crésol-para (mélange *G*, courbe *b*). Le tableau 14 résume nos mesures, il donne les températures critiques correspondant aux diverses valeurs de n, n représente le quotient des poids de crésol-ortho ou de crésol-para, par la somme des poids de phénol et de crésols.

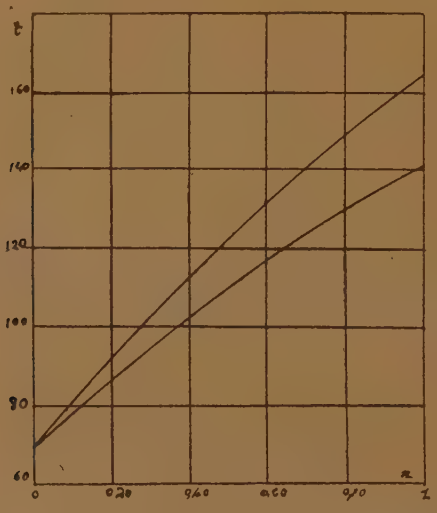

Fig. 9.

Tableau 14

Mélange F		Mélange G	
n	Θ	n	Θ
0,	69°	0,	69°
0,147	87°	0,28	92°
0,434	115°	0,542	114°5
0,593	131°5	0,695	124°
0,67	138°		
1,	164°7	1,	142°

Nous avons également étudié comment varie la T. C. D. du phénol avec un mélange d'eau et de divers alcools suivant la teneur en alcool de ce mélange. Les courbes de la figure 10 représentent les résultats expérimentaux pour les mélanges : phénol-alcool méthylique et eau (mélange *H*, courbe *a*), phénol-

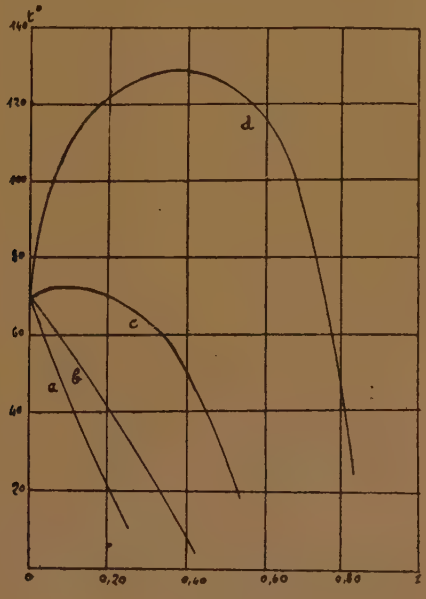

Fig. 10.

alcool éthylique et eau (mélange *I*, courbe *b*), phénol-alcool isopropylique et eau (mélange *J*, courbe *c*), phénol-alcool isobutylique et eau (mélange *K*, courbe *d*). Le tableau 15 donne les teneurs *n* en alcools des solutions hydro-alcooliques préparées pour effectuer ces essais. (*n* désigne le quotient des poids d'alcool par

la somme des poids d'alcool et d'eau) et les températures critiques Θ correspondantes.

Tableau 15

Mélange H		Mélange I		Mélange J		Mélange K	
N	Θ	N	Θ	N	Θ	N	Θ
0,	69°	0,	69°	0,-	69°	0,	69°
0,081	45°5	0,082	58°5	0,08	72°5	0,172	120°5
0,165	27°5	0,164	47°9	0,162	72°	0,282	128°5
0,251	9°7	0,254	34°	0,247	69°	0,467	126°7
		0,342	20°7	0,336	61°5	0,652	108°
		0,434	5°	0,426	48°5	0,815	39°5
				0,525	21°5		

Les courbes partent toutes de la T. C. D. Θ_1 du mélange phénol-eau et devraient aboutir à la T. C. D. Θ_2 des mélanges formés par le phénol et les divers alcools. On voit sur les courbes que, à partir de teneurs suffisantes en alcool, la T. C. D. s'abaisse au fur et à mesure qu'augmente cette teneur. La T. C. D. du phénol avec les divers alcools ne peut-être atteinte expérimentalement à cause de la congélation du phénol qui se produit aux basses températures, mais les courbes tracées indiquent que cette température doit être très basse. Il semble que dans tous les cas de miscibilité complète, tel que celui du phénol et des alcools le domaine où les expériences sont possibles se trouve au-dessus de la T. C. D. et qu'on pourrait atteindre cette température si l'on réussissait à maintenir en surfusion jusqu'à des températures suffisamment basses les éléments du mélange. Nous indiquerons

par la suite à l'appui de ce fait comment en refroidissant suffisamment un mélange d'essence et d'alcool absolu, nous avons observé à travers les parois d'un vase d'Arsonval non argenté l'opalescence critique de ce mélange.

CHAPITRE IV

Application des températures critiques de dissolution à l'analyse chimique

I. *Corps gras*

Nous avons déterminé par la méthode directe (page 35) les températures critiques de dissolution d'un certain nombre de corps gras avec les alcools éthyliques, méthyliques, iso-propyliques, l'acétone. Toutes les mesures ont été effectuées sur des corps gras préalablement neutralisés selon la technique suivante :

Après avoir versé dans le corps gras, en quantité égale, de l'eau à 30° ou, si le corps gras est solide à cette température, de l'eau à une température supérieure au point de fusion, on ajoute de la soude normale, en agitant, jusqu'à ce que la réaction alcaline ne cesse pas après une agitation de 20 à 30 secondes. Les acides gras libres se combinent à la soude et forment un savon qui reste en solution. On décante le

corps gras qu'on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction alcaline, on décante à nouveau et l'on chauffe à 50 ou 60°, à l'abri de l'air autant que possible, une filtration sur filtre épais retient les dernières gouttelettes d'eau.

Le tableau 16 résume nos mesures, il donne les T. C. D. des divers corps gras que nous avons étudiés.

Tableau 16

Nature des corps gras	Alcool éthylique	méthylique	iso-propylique	acetone
huile d'olive	100°5	158°	40°	
d'arachide	104°	> 160°	42°	
coprah ...	62°5	123°5	prise en masse à 6°	prise en masse à 6°
sésame ...	98°5		39°5	
palme ...	99°4		39°5	
palmiste .	71°3	133°	prise en masse à 12°	prise en masse à 12°
coco	62°	137°2		
lin	91°		37°5	15°5
mowra ...	94°		32°5	19°5
cheval....	101°		38°2	22°7
foie morue.	90°		34°	
colza épurée	115°		55°	39°5
colza lamp.	105°		40°5	40°
am douces	97°5		38°5	20°5
noix	94°8		38°7	11°
œillette ..	90°8		33°7	
beurre cacao	109°			
cire abeille.	117°			
axonge	107°		42°5	32°5
suif	106°		44°5	35°8

Influence de l'acidité

La présence d'acides gras libres dans un corps gras donné, modifie sa T. C. D. avec les solvants in-

diqués. Pour nous rendre compte du sens de cette modification, nous avons recherché la T. C. D. avec l'alcool absolu de mélanges en proportions variables d'acide oléique pur ($t_F = 14°$) et d'huile d'olive neutre. Le tableau 17 résume nos résultats, il donne les teneurs s en acide oleique de l'huile d'olive neutre (s représente le quotient du poids d'acide par la somme des poids d'huile et d'acide) et les températures critiques Θ observées.

Tableau 17

s	Θ
0	100°5
0,05	99,3
0,168	86
0,284	67

La présence d'acides gras libres abaisse donc la T. C. D. Nous avons également observé le sens de cette variation en étudiant quelques échantillons d'huiles « nature » ; le tableau 18 donne quelques-unes de ces observations, Θ_1 désignant la T. C. D. de l'huile « nature », Θ_2 la T. C. D. de l'huile neutre.

Tableau 18

	Θ_1	Θ_2
olive	93°	100°5
arachide ...	93°	104
palme	77°	99°4

Influence de l'eau présente dans l'alcool

L'alcool éthylique employé à nos déterminations était de l'alcool absolu, préparé à partir d'alcool à 96°, par deshydratation, puis distillation sur de la baryte anhydre. La présence d'eau dans l'alcool élève la T. C. D., ce que nous avons vérifié en prenant les T. C. D. d'une huile d'olive « nature » avec des solutions hydro-alcooliques de teneurs variables n en eau. Dans le tableau 19, n représente le quotient du poids d'alcool par la somme des poids d'alcool et d'eau, Θ les températures critiques observées.

Tableau 19

n	Θ
0	93°
0,048	117°
0,096	139°5
0,135	159°

Si nous portons sur un graphique les valeurs de Θ et les valeurs de n, nous constatons que la T. C. D. d'une huile donnée et d'alcool croît linéairement avec la quantité d'eau présente dans ce dernier.

Comparaison avec les travaux de Crismer.

Crismer, en 1895, fit paraître dans le bulletin de l'Académie royale de Belgique un travail sur les tem-

pératures critiques de dissolution et leur application à l'analyse générale (1), où il donne les résultats des mesures de températures critiques des corps gras et de l'alcool éthylique qu'il a effectuées :

1° Le solvant qu'il employait était l'alcool à 88°5 et non l'alcool absolu, ses résultats différent donc des nôtres mais dans le sens que nous avons indiqué à propos de l'influence sur les températures critiques de dissolution, de l'eau présente dans l'alcool. Dans le tableau 19 où Θ désigne les nombres que nous avons obtenus avec l'alcool absolu, Θ', ceux de Crismer avec l'alcool à 88,5, Δ, la différence (Θ'—Θ) est généralement égale à 22° :

Tableau 20

	Θ	Θ'	Δ
Huile d'olive	100°5	122°5	22°
d'arachide.....	104°	123°	19°
de sésame	98°5	120°	22°
d'amandes douces ..	97°5	119°5	22°
d'œillette.....	90°8	113°	22°2
de colza lampante...	105°	136°	31°
de foie de morue ...	90°	111°5	21°5

2° Nous avons indiqué au début de ce travail la méthode que nous avons employée à la détermination des T. C. D. Crismer voulant un procédé rapide ne faisait qu'une mesure à volumes égaux des corps en présence, admettant : « que la température critique

(1) Bulletin de l'Académie royale des sciences de Belgique, 3e série, tome XXX, 1895, p. 97.

de dissolution est indépendante de la quantité des corps en présence », que « pour un volume de matière grasse représenté par 1, il employait, à la détermination des T. C. D., des volumes approximatifs d'alcool de 1 à 2, *toujours au juger*, en général cependant semblable volume des 2 corps... ». Cette façon de procéder peut causer des erreurs, dans le tableau 21, nous avons relevé sur quelques-unes de nos déterminations :

1° la valeur Θ exacte de la température critique,

2° La valeur Θ'' que nous aurions obtenue pour des quantités égales d'huile et d'alcool.

Tableau 21

	Θ	Θ''
Huile d'arachide	104,	101
Huile de sésame	98,5	97
Huile de foie de morue.	90	86
Huile colza lampante .	115	114
Huile mowra	32,5	28

Appréciation de la méthode

Nous avions espéré en faisant ce travail déterminer quelques constantes qui, précises et faciles à obtenir, auraient permis de différencier entre eux les divers corps gras. Le faible écart obtenu pour des corps

d'espèces voisines, telles que les huiles d'olive et d'arachide, ne nous semble pas suffisant pour permettre entre eux une différenciation certaine et pour baser sur la détermination des T. C. D. un procédé d'analyse rapide des corps gras.

II. *Températures critiques de dissolution de l'alcool éthylique et de quelques hydrocarbures. — Application au carburant national.*

1° T. C. D. des essences de pétrole et des alcools éthyliques et méthyliques.

L'essence de pétrole utilisée dans les moteurs à explosion est un mélange de carbures cycliques et de carbures acycliques. On a proposé pour économiser le pétrole, de mélanger de l'alcool à cette essence et d'utiliser le mélange ainsi réalisé comme carburant dans les moteurs.

La présence d'eau dans l'alcool l'empêche de se mélanger totalement à l'essence ce qui est un obstacle à l'emploi de l'alcool. Il nous a paru intéressant d'étudier ce phénomène quantitativement et de déterminer comment varie la T. C. D. d'une essence donnée et de l'alcool lorsque ce dernier renferme une petite quantité d'eau.

Les mesures directes étant impossibles nous avons effectué ces déterminations par la méthode « indirecte » (page 45) en ajoutant des proportions varia-

bles d'huile de colza au mélange d'essence et de liqueurs hydroalcooliques.

Voici, par exemple, les résultats obtenus sur le mélange d'une liqueur hydro-alcoolique contenant en poids 6,03 % d'eau et d'une essence touriste, marque « Stelline » ($n_{20}^{d} = 1{,}4055$ $d_0 = 0{,}739$; s désigne le quotient du poids d'huile par la somme des poids d'huile et d'essence contenus dans le mélange).

Tableau 22

$100\,s$	t
7,8	75°5
4,7	74
2,8	73

En prolongeant la courbe représentant t en fonction de s, jusqu'à une valeur nulle de s, on obtient 71°3 pour la T. C. D., Θ de l'essence et de l'alcool à 6,03 %

$$\text{pour } s = 0 \qquad \Theta = 71°3$$

C'est de cette manière que nous avons suivi la variation de la T. C. D. de l'essence avec des solutions hydro-alcooliques de diverses concentrations. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant où σ représente le quotient du poids d'eau par le poids du mélange alcool-eau.

Tableau 23

$100\,\sigma$	Θ
6,03	71°3
4,4	52
3,2	31°2
1,6	15

Les points représentant Θ en fonction de σ se placent sur une droite qui, prolongée jusqu'à l'axe des ordon-

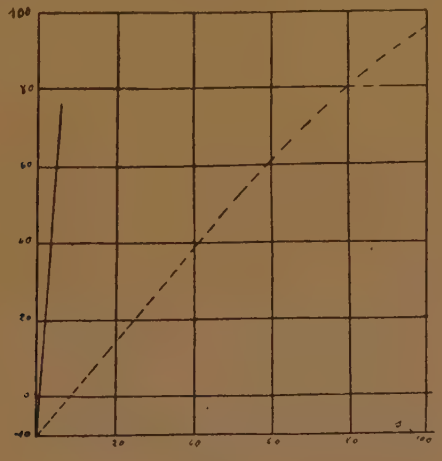

Fig. 11.

Les abscisses s représentent les teneurs en eau ou en alcool méthylique de l'alcool utilisé.
La courbe en traits pleins est relative au mélange d'eau et d'alcool ethylique, la courbe en traits ponctués au mélange d'alcool ethylique et d'alcool methylique.

nées, fournit —10° comme T. C. D. de l'alcool absolu et de l'essence envisagée (figure 11).

Pour vérifier l'exactitude de ce résultat, nous avons étudié la variation de température critique de la même essence avec des mélanges d'alcool éthylique et d'alcool méthylique de composition variable. Le trouble produit par refroidissement des mélanges d'essence, d'alcool éthylique et d'alcool méthylique, étant facile à saisir, nous avons pu éviter l'emploi d'huile de colza et opérer en mesures directes. Voici les températures critiques observées pour diverses teneurs σ en alcool méthylique du mélange d'alcool méthylique et d'alcool éthylique.

Tableau 24

$100\,\sigma$	Θ
100	94°
73,2	72°5
47	46°
36,8	32°5
29	24°
21,1	15°

La courbe représentant Θ en fonction de σ, prolongée jusqu'à l'axe des températures le rencontre au point d'ordonnée —10° (fig. 11).

D'ailleurs en refroidissant au moyen de neige carbonique et d'éther un mélange d'alcool absolu et d'essence enfermé dans un tube scellé, nous avons constaté l'apparition d'un trouble qui, à travers les parois d'un vase d'Arsonval non argenté, était encore nettement perceptible à —15°.

Nous avons étudié par la méthode indirecte un certain nombre d'essences de provenances diverses. Nous donnons ci-dessous les caractéristiques de ces diverses essences et les températures critiques de dissolution Θ, relatives à ces essences et à des mélanges hydro-alcooliques de diverses teneurs σ en eau ; le dernier nombre de ces tableaux, obtenu par extrapolation, donne la T. C. D. de ces essences avec l'alcool absolu.

Tableau 25

Caractéristiques des diverses essences

	n_{20}^{d}	d_0
Essence A. Touriste. Marque « Stelline ».	1,4055	0,739
Essence B. Aviation	1,3528	0,748
Essence C. Poids Lourd. Marque « Stelline ».	1,4125	0,754
Essence D. Poids lourd	1,4167	0,758
Essence E. Poids lourd.....	1,4185	0,762

Tableau 26

T. C. D. de diverses essences avec des mélanges hydro-alcooliques de teneurs σ en eau.

100 σ	Θ				
	A	*B*	*C*	*D*	*E*
6,02	71°3		70°5	64°	66°5
4,4	52°	56°5	51°5	40°	46°
3,2	31°2	29°5	29°	19°	25°
1,6	15°	9°			
0	–10	–20	–12	–25	–17

Les T. C. D. des diverses essences avec l'alcool absolu, indiquées sur la dernière ligne du tableau précédent, varient entre —25 et —10°. Ces résultats n'ont de valeur absolue que pour les échantillons particuliers sur lesquels ils ont été obtenus. Il faut en retenir ce point fondamental que, contrairement à une opinion courante, l'alcool absolu et l'essence ne sont pas miscibles en toutes proportions. Voici par exemple ce qu'écrit un auteur particulièrement autorisé ; M. Roszak, dans ses « Etudes sur la chaleur » (1), parlant des corps capables de rendre stable le mélange essence-alcool : « si l'on veut se passer de l'aide des dissolvants, il faut alors avoir recours à l'alcool absolu qui est *miscible* avec l'essence en *toutes proportions* et à *toutes températures* ».

2° T. C. D. du pétrole lampant, de l'huile de vaseline et de l'alcool éthylique.

Nous avons étudié la T. C. D. d'un échantillon de pétrole lampant ($n\frac{d}{20} = 1{,}4413$, $d_0 = 0{,}802$) avec des mélanges hydro-alcooliques. Les mesures ont été faites directement même pour l'alcool absolu.

Tableau 27

T. C. D. du pétrole lampant et de divers mélanges hydro-alcooliques de teneurs σ en eau.

(1) Roszak, *Etudes sur la chaleur*, Dunod, éditeur, 1925, p. 115.

$100\,\sigma$	Θ
6,02	91°
4,4	71°5
1,6	41°
0	19°5

Avec une huile de vaseline ($n\,\frac{d}{18} = 1{,}4676$) nous avons trouvé comme T. C. D. avec l'alcool absolu 107°.

La société d'exploitation des pétroles de Pechelbronn ayant mis à notre disposition un certain nombre d'échantillons provenant des stades de leur fabrication, nous donnons ci-après leurs T. C. D. avec l'alcool absolu.

Tableau 28

	Θ
Huile brute sèche	> 100°
Pétrole brut	55°
Essence brute	22°
Distillat paraffineux.	83°
Huile deparaffinée	82°5

3° Influence exercée par l'addition de petites quantités de diverses substances sur la température de miscibilité d'un mélange d'essence et de liqueur hydro-alcoolique (Teneur en essence 80 %).

Pour favoriser la miscibilité de l'alcool hydraté et de l'essence, on a proposé d'ajouter au mélange di-

verses substances : cyclo-hexanol, ortho-crésol, alcool amylique. Nous avons étudié l'influence qu'exerce la présence de quantités croissantes de ces substances et de quelques autres (alcool iso-propylique, alcool butylique, Kétol) sur la température de miscibilité d'un mélange à 80 % d'essence et 20 % d'alcool hydraté, mélange type du carburant national. Ces substances étaient ajoutées à l'essence sous des teneurs variables σ (σ représente le quotient du poids de la substance ajoutée par la somme des poids de la substance et de l'essence).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 29 où Θ désigne la teneur de l'essence en substance ajoutée et t la température de miscibilité correspondant au pourcentage précédemment désigné (80 % d'essence, 20 % d'alcool). L'essence employée pour ces essais était une essence touriste, marque Stelline ($n\frac{d}{20} = 1{,}4055$, $d_0 = 0{,}739$) et l'alcool contenait en poids 5,6 % d'eau.

Tableau 29

Kétol		cyclo-hexanol		ortho-crésol		alc. amylique		alc. butylique		alcool iso-propylique	
100 σ	t	100 σ	t	100 σ	t	100 σ	t	100 σ	t	100 σ	t
0	36°3	0	36°3	0	36°3	0	36°3	0	36°3	0	36°3
		1,7	25,2	1,9	27	0,9	29	1,48	26°7	1,4	29
2,3	35	2,5	20	2,5	24	1,5	25	2,5	20,3	2,5	22,5
6,5	22	5,2	0	7,5	0	4,8	0	5,7	0	7,35	0
8,1	15,9	7,3	-10	9,7	-10	6,2	-10	7,3	-10	9,4	-10
11,7	0										
13,2	-10										

4° Influence du dénaturant sur la température de miscibilité.

L'alcool destiné à la force motrice est dénaturé par les contributions indirectes au moyen de créosote dans les proportions de 0 litre 100 de créosote pour 100 litres d'alcool.

Nous avons déterminé l'influence qu'exerce la créosote sur la température de miscibilité du mélange à 80 % d'essence (Stelline) et 20 % d'alcool hydraté (5,6 % d'eau). Cette température avait été trouvée précédemment égale à 36°3, Si à l'alcool, nous ajoutons 1 % de créosote de houille, la température de miscibilité devient égale à 42°5, donc élévation de température de 6°, de 0°6 pour la dose fixée par les contributions indirectes pour la dénaturation de l'alcool.

III. *Températures critiques de dissolution des créosotes de houille et de hêtre avec l'eau.*

1° *Créosote de houille*

Les mesures ont été faites sur un échantillon d'indice $n_{20}^{d} = 1{,}4853$. La tableau suivant donne les températures d'apparition du trouble pour des mélanges contenant p grammes d'eau et π grammes de créosote, la composition de la solution étant représentée par l'expression $\frac{100\,\pi}{p+\pi}$

Tableau 30

t	$\frac{100\ \pi}{p + \pi}$
55°3	57,1
58	44,2
58	35,7
57	26,7
56	23,7

Sur les courbes de miscibilité représentant les valeurs de t en fonction des concentrations, on peut relever la température et la composition critique qui sont :

$$\Theta = 58°$$
$$\frac{100\ \pi}{p + \pi} = 39°$$

2° *Créosote de hêtre* $n\frac{d}{20} = 1{,}5404$

La T. C. D. de la créosote de hêtre et de l'eau est élevée, sa détermination directe n'étant pas sans danger, nous avons ajouté à l'eau de l'alcool éthylique qui abaisse la température de miscibilité du mélange. En effectuant les mesures pour des concentrations variables d'alcool dans l'eau, portant sur un graphique, les températures critiques observées en fonction de ces concentrations et prolongeant la courbe jusqu'à une concentration nulle d'alcool, on obtient la T. C.D. du mélange créosote de hêtre-eau.

Voici les températures critiques observées pour diverses teneurs s en eau du mélange d'eau et d'alcool éthylique (s représente le quotient du poids d'eau par la somme des poids d'alcool et d'eau).

Tableau 31

100 s	Θ
0,594	92°
0,70	120
0,80	142
0,85	152

La courbe de la figure 12, représentant Θ en fonction de s, prolongée jusqu'aux teneurs nulles en alcool

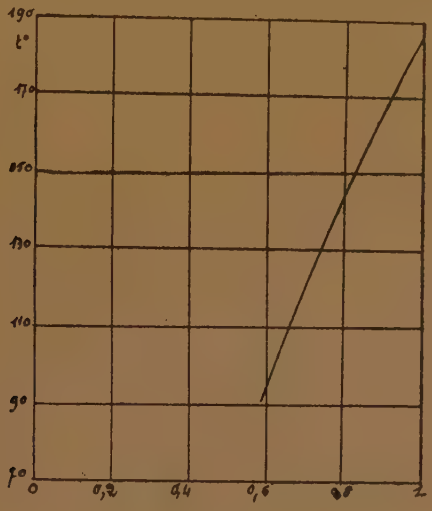

Fig. 12.

($s = 1$), aboutit à 185°, T. C. D. de la créosote de hêtre et de l'eau.

CONCLUSION

Nous avons déterminé dans ce travail quelques courbes de solubilité et quelques températures critiques de dissolution par les méthodes directes et indirectes que nous avons exposées.

La méthode indirecte nous a permis en outre d'étendre notre étude aux mélanges d'alcool et d'hydrocarbures et de rectifier l'opinion erronée que l'alcool éthylique et l'essence de pétrole sont parfaitement miscibles à toutes températures.

La détermination des températures critiques de dissolution des corps gras avec l'alcool avait été proposée pour rechercher leur falsification. La détermination précise de ces températures nous a montré que les faibles écarts obtenus entre les valeurs relatives aux divers corps gras sont trop faibles pour que la méthode soit susceptible d'une précision suffisante.

Nous avons fait enfin l'étude de quelques mélanges ternaires qui nous a permis de retrouver les conclusions de Timmermanns et d'émettre l'hypothèse que dans les cas de miscibilité complète tels que celui du phénol et des alcools, le domaine où les expériences sont possibles se trouve au-dessus de la température critique de dissolution et qu'on pourrait atteindre cette dernière si l'on réussissait à maintenir en surfusion,

jusqu'à des températures suffisamment basses les éléments du mélange.

Nous avons poursuivi ces recherches dans le laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Dijon, dans un milieu de travail et d'amitié dont nous garderons toujours le souvenir. Nous tenons à exprimer ici à M. le Professeur Boutaric notre profonde et respectueuse gratitude pour l'aide bienveillante qu'il a apportée à ce travail.

SECONDE THÈSE

Question posée par la Faculté :

Mesure des tensions superficielles et applications aux recherches chimiques.

Vu et approuvé :
Dijon, le 1er decembre 1927.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
C. QUÉVA.

Vu et permis d'imprimer :
Dijon, le 2 décembre 1927.
Le Recteur de l'Académie,
A. TERRACHER.

BIBLIOGRAPHIE

W. Alexejeff. — Wied. Ann. 28, 305 (1886).

Rothmund. — *Zeits für. physik Chemie*, 26 (1898), p. 443.

Crismer. — *Ann. de la société médico-chirurgicale de Liège*, 1891, 200. — *Bull. acad.*, Belgique, 30, 97, (1895). — *Mémoires acad.* Belgique, 58 (1898). — *Bull. société belg. des chimistes*, 9, 145 et 359 (1895) -10, 312 (1896) - 18, 1 (1904) ; 20, 294 (1906).

Schreinemakers. — *Zeits. f. physik. Chemie.*, 22, 93 et 515 ; 23, 417 et 149 (1897) ; 25, 305 et 543 ; 26, 236 (1898) ; 27, 95, 29, 577 ; 30, 460 (1899) ; 33, 74 et 78 (1900).

Timmermanns. — *Zeits. f. physik. Chemie* 58 (1907).

Guthrie. — *Physosophical magazine*, 5e série, vol. 18, p. 29 et 469 (1884).

Spring et Romanow. — *Zeits. f. physik. Chemie*, 23, p. 29 (1897).

Boutaric. — *J. Ch. phys.*, t. 18, n° 2 (1920). t. 24, n° 1, p. 50 (1927).

Boutaric et Y. Nabot. — *J. Ch. phys.*, t. 20, n° 4, (1923).

Dubroca. — *J. Ch. phys.*, 5, p. 463.

John Duckett et William Hamilton-Patterson. — *The Journal of physikal chemistry*, t. 24, n° 3, p. 295 (1925).

Brun. — *Comptes-rendus des séances de l'académie des sciences*, t. 180, n° 23 (1925).

Duclaux. — *Ann. Chim. phys.*, 5, 7, 204 (1876).

Simon et Chavanne. — *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences*, 1, p. 111 (1919) ; 2, p. 70 (1919) ; 2, p. 185 (1919),

Aubert et Aubrée. — *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. 182, n° 9 (1920).

Andrews. — *Chemical News.*, 21, p. 101 (1870).

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER. — Introduction. Considérations générales sur les températures critiques de dissolution. 9

CHAPITRE II. — Détermination de quelques courbes de solubilité et de quelques températures critiques de dissolution 35

CHAPITRE III. — Etude de quelques mélanges ternaires 49

CHAPITRE IV. — Application des températures critiques de dissolution à l'analyse chimique. 59

IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT. — DIJON.